

SITZUNG VOM 11. MAI 1854.

**Eingesendete Abhandlungen.***Über die Constitution der organischen Verbindungen.*

II. ABTHEILUNG.

Von dem w. M., **Dr. Friedrich Rochleder.**

In der ersten Abtheilung wurde, in soferne von Säuren die Rede war, von einbasischen Säuren gehandelt, d. h. von jenen Säuren, die ein Äquivalent Sauerstoff ausser dem Radical enthalten. Die Zahl der genauer untersuchten, mehrbasischen Säuren ist viel geringer, als die der einbasischen. Unter zweibasischen Säuren werden diejenigen verstanden, die zwei; unter dreibasischen die, welche drei Äquivalente Sauerstoff ausserhalb des Radicals enthalten. Die gewöhnliche Phosphorsäure würde demnach der Formel  $\text{PO}_2, \text{O}_3 + 3\text{HO}$ , die Arsensäure der Formel  $\text{AsO}_2, \text{O}_3 + 3\text{HO}$  entsprechend zusammengesetzt sein. Das Radical der ersteren wäre  $\text{PO}_2$ , das der Letzteren  $\text{AsO}_2$ . Verbindet sich das Radical der Phosphorsäure statt mit drei Äquivalenten Sauerstoff, mit drei Äquivalenten Chlor, so entsteht das Phosphoroxychlorid von Wurtz =  $\text{PO}_2, \text{Cl}_3$ . Der Sauerstoff in dem Radicale der Phosphorsäure muss ersetzbar sein durch andere Elemente und zusammengesetzte Radicale. Ist er ersetzt durch Schwefel, so entsteht die Schwefelphosphorsäure von Wurtz =  $\text{PS}_2, \text{O}_3$ , die, so wie die Phosphorsäure (nach ihrem Entdecker), dreibasisch ist, weil sie drei Äquivalente Sauerstoff ausser dem Radicale enthält. In dem fünffach Chlorphosphor haben wir das Radical  $\text{PCl}_2$  mit drei Äquivalenten Chlor verbunden.

Diesem Grundsatz zu Folge ist die Pyro-Phosphorsäure eine Verbindung des Radicals  $\text{PO}_3$  mit zwei Äquivalenten Sauerstoff, =  $\text{PO}_3, \text{O}_2 + 2\text{HO}$ . Die Metaphosphorsäure ist als einbasische Säure, eine Verbindung des Radicals  $\text{PO}_4$  mit einem Äquivalente Sauerstoff, =  $\text{PO}_4, \text{O}$ . Die einbasische, unterphosphorige Säure ist Metaphos-

phorsäure, in deren Radicale zwei Äquivalente Sauerstoff durch Wasserstoff vertreten sind,  $=\text{PO}_2\text{H}_2, \text{O}$ . Ist in dem Radicale der Pyrophosphorsäure ein Äquivalent Sauerstoff durch ein Äquivalent Wasserstoff substituirt, so entsteht die phosphorige Säure  $=\text{PO}_2\text{H}, \text{O}_2$ . Diese Säure ist zweibasisch, wie die Pyrophosphorsäure. Die Versuche von Wurtz sind für diese Ansicht entscheidend.

Die Arsensäure ( $=\text{AsO}_2, \text{O}_3$ ) enthält ein Radical ( $=\text{AsO}_2$ ), dessen Sauerstoff durch andere Radicale muss vertreten werden können. Denken wir uns den Sauerstoff durch Methyl ( $=\text{Me} = \text{C}_2\text{H}_5$ ) ersetzt, so haben wir  $\text{AsC}_4\text{H}_6$  oder  $\text{AsMe}_2$ , d. h. Kakodyl.

In seiner Arbeit über die Kakodylverbindungen, die in jeder Beziehung für alle Zeiten ein Vorbild und Muster bleiben wird, hat Bunsen uns dieses Radical kennen gelehrt, so wie im isolirten Zustande dargestellt.

Durch den Eintritt des elektropositiven Methyls an die Stelle des elektronegativen Sauerstoffes, hat sich die Natur des Radicals verändert. Das Radical der Arsensäure mit einem Äquivalente Sauerstoff verbunden, gibt die arsenige Säure ( $=\text{AsO}_2, \text{O}$ ). Die Verbindung des Kakodyls mit einem Äquivalente Sauerstoff aber ist keine einbasische Säure, sondern ein Oxyd, das als Base ein Äquivalent einer einbasischen Säure sättigt. Es hängt, wie man sieht, die Natur des Oxydes von der des Radicals ab. Ein Oxyd, das ein Äquivalent Sauerstoff ausser dem Radicale enthält, ist eine einbasische Säure, wenn das Radical elektronegativ ist, es ist eine Base, die ein Äquivalent Säure sättigt, wenn das Radical elektropositiv ist. Ist ein elektropositives Radical mit zwei oder drei Äquivalenten Sauerstoff verbunden, so braucht es zwei oder drei Äquivalente einer einbasischen Säure zur Sättigung. Ist ein elektronegatives Radical mit zwei oder drei Äquivalenten Sauerstoff verbunden, so sind zwei oder drei Äquivalente  $\text{MO}$  zur Sättigung erforderlich.

Bis jetzt kennt man keine Pyrarsen- und Metarsensäure, womit natürlich nicht bewiesen ist, dass diese Säuren nicht existiren oder nicht bestehen können. Die Formel der Metarsensäure würde  $\text{AsO}_4, \text{O}$  sein. Die Kakodylsäure ist Metarsensäure, in deren Radicale zwei Äquivalente Sauerstoff durch Methyl vertreten sind. Die Kakodylsäure ist einbasisch, ihre Zusammensetzung wird durch die Formel  $(\text{AsMe}_2) \text{O}_2, \text{O} + \text{HO} = \text{C}_4\text{H}_6\text{AsO}_3 + \text{HO}$  oder  $\text{KdO}_2, \text{O} + \text{HO}$  ausgedrückt.

Ich habe hier, der leichteren Übersicht wegen, einige unorganische Säuren zu betrachten nicht für überflüssig gehalten. Noch eine unorganische Säure soll hier berücksichtigt werden: die zweibasische Kohlensäure.

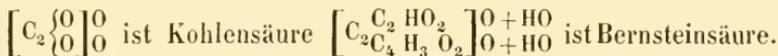
Die Fähigkeit, saure Salze und Doppelsalze zu bilden, ist bei keiner Säure deutlicher ausgesprochen, als bei der Kohlensäure. Die Existenz vieler abgeleiteter Säuren spricht für die Bibasieität der Kohlensäure. Wenn die Kohlensäure zwei Äquivalente Sauerstoff ausser dem Radicale enthält, so muss demnach ihre Formel  $C_2O_2, O_2$  geschrieben werden. Das Phosgengas ist  $C_2O_2, Cl_2$ .

Es heisst in Gmelin's Chemie, Bd. I, pag. 746: Das Chlor-kohlenoxydgas lässt sich nicht wohl als Kohlensäure betrachten, in der Sauerstoff durch Chlor ersetzt ist, denn ein Mass Phosgengas verdichtet zwei Mass Ammoniakgas, ein Mass Kohlensäuregas dagegen höchstens ein Mass.

Ich glaube, dass dieses Verhalten kein Beweis gegen die aufgestellte Ansicht ist. Der Unterschied liegt darin, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phosgengas Salzsäure entsteht, die Ammoniak in Chlorammonium verwandelt. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Kohlensäure entsteht aber keine Säure, die auf weitere Ammoniakmengen condensirend einwirken könnte, daher condensirt Phosgengas zweimal so viel Ammoniak als die Kohlensäure.

Die Kohlensäure und das Phosgengas enthalten ein gemeinsames Radical.

Ganz analog der Kohlensäure ist die Bernsteinsäure zusammengesetzt. Im Kohlensäureradical müssen die zwei Sauerstoff-Äquivalente durch andere Elemente und Radicale ersetzbar sein. Denken wir uns eines dieser Sauerstoff-Äquivalente vertreten durch Formyl, das zweite durch Acetyl, so haben wir die Zusammensetzung der Bernsteinsäure.



Das Chlorsuccinyl von Gerhardt entspricht dem Phosgengas.

Die Bernsteinsäure zerfällt mit Alkalihydrat erhitzt in Oxalsäure und Essigsäure. Das Radical der Essigsäure ist in der Bernsteinsäure fertig gebildet vorhanden. Ehe wir zur Erklärung der Bildung der Oxalsäure übergehen, müssen wir die Constitution dieser Säure in Betrachtung ziehen. Die Oxalsäure, an Basen gebunden, zerfällt in höherer Tem-

peratur in Kohlensäure und Metall oder in Kohlenoxydgas und kohlen-saures Metalloxyd, je nach der Natur des Metalloxydes. Der Vorgang ist einfach folgender:  $C_4O_6 + 2MO = C_4O_8 + 2M$  oder  $C_4O_6 + 2MO = C_2O_2 + C_2O_4, 2MO$ . Die Kohlensäure ist zweibasisch, es muss daher auch die Oxalsäure zweibasisch sein, oder sie muss vier Äquivalente Kohlenstoff in einem Äquivalente enthalten, und zwei Äqui-valente Sauerstoff ausserhalb des Radicals. Ihre Formel wäre dem-nach  $C_4O_4, O_2 + 2HO$  oder  $C_4O_4, O_2 + 2MO$ .

Die Oxalsäure ist eine Substanz von sehr geringer Beständigkeit, ihres Hydratwassers beraubt, zerfällt sie in Kohlensäure und Kohlen-oxyd. Sie nimmt mit grosser Leichtigkeit den Sauerstoff anderer Verbindungen auf und wird zu Kohlensäure. Sie reducirt Gold aus dessen Salzen. Ihr Hydrat liefert bei der trocknen Destillation Ameisensäure nebst Kohlensäure und Kohlenoxyd. — Mit Kalihydrat erhitzt, entsteht Ameisensäure und Kohlensäure. (Pelouze und Millon.) Diese Eigenschaften und Zersetzungsweisen machen es, nach meiner Meinung, klar, dass die Oxalsäure ein lückenhaftes, von dem Formyl abgeleitetes Radical enthalte. Das Radical der Oxal-säure ist ein Doppel-Atom Formyl. Der Wasserstoff des Formyl ist entzogen, ohne dass etwas an seine Stelle getreten ist. Aus  $C_2HO_2$  ist  $C_2\Box O_2$  geworden. Zwei Äquivalente  $C_2\Box O_2$  oder zwei Äqui-valente Oxatyl sind das Radical der Oxalsäure. Wird die Oxalsäure ihres Hydratwassers beraubt, so zerfällt dieselbe, weil das lücken-hafte Radical nur so lange Bestand hat, als es durch die chemische Ver-wandtschaft der Oxalsäure zu irgend einer Base zusammengehalten wird. Die zwei Äquivalente Sauerstoff ausser dem Radicale reichen dann gerade hin, um ein Äquivalent Oxatyl in Kohlensäure zu verwandeln, das zweite Äquivalent Oxatyl verwandelt sich in Kohlenoxyd  $C_2 O_2$ , das nicht lückenhaft und daher beständig ist. Bei der trocknen De-stillation des Oxalsäurehydrates wird die Zersetzung ebenfalls durch die Lückenhaftigkeit verursacht. Ein Äquivalent Wasser wird zerlegt, sein Wasserstoff füllt die Lücke in einem Äquivalent Oxatyl aus.  $C_2\Box O_2$  wird zu  $C_2HO_2$ , d. h. zu Formyl, das mit dem einen Äquivalente Sauerstoff ausser dem Radicale und dem noch unzersetzten Äqui-valente Hydratwasser  $C_2HO_2, O + HO$  (Ameisensäurehydrat) liefert. Das zweite Äquivalent Oxatyl kommt in Berührung mit dem Äquivalent Sauerstoff des zerlegten Hydratwassers und dem zweiten Äquivalente Sauerstoff ausser dem Radical der Oxalsäure und wird dadurch zu

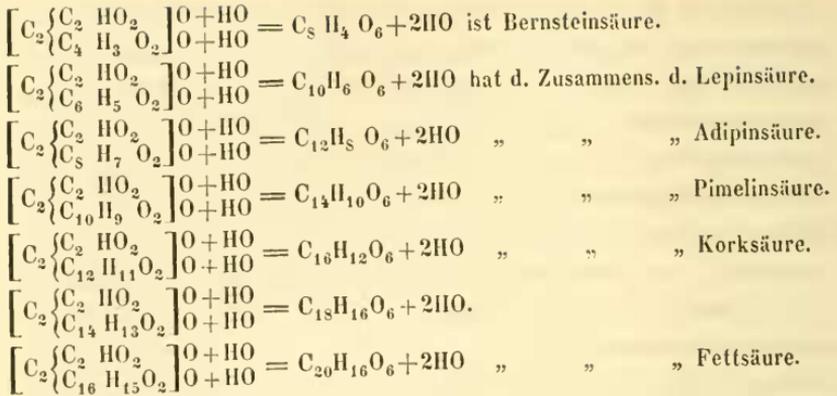
Kohlensäure. Bei Behandlung der Oxalsäure mit Alkalihydrat geht die Zersetzung so einfach vor sich, bei der trocknen Destillation des Säurehydrates entsteht nebenbei auch Kohlenoxyd, theils durch Zersetzung der eben gebildeten Ameisensäure, theils durch eine secundäre Zersetzung der Oxalsäure in Kohlensäure und Kohlenoxyd. Die Kohlensäure und Oxalsäure sind demnach nicht verschiedene Oxydationsstufen eines und desselben Radicals. Auf das Oxamid, die Oxaminsäure und Cyan komme ich am Schlusse ausführlich zu sprechen.

Kehren wir zur Bernsteinsäure zurück, die mit Alkalihydrat erhitzt in Essigsäure und Oxalsäure zerfällt. Die Essigsäure entsteht indem ein Äquivalent Acetyl mit dem Sauerstoff des Hydratwassers des Alkali sich verbindet, während der Wasserstoff an die Stelle des Acetyls tritt. Dadurch entstehen zwei Äquivalente Formyl, die ihren Wasserstoff an die zwei Äquivalente Sauerstoff ausserhalb des Radicals abgeben und zu Oxatyl werden, das auf Kosten des Sauerstoffes, des Hydratwassers des Alkali zu Oxalsäure oxydirt wird.

$C_2 \left\{ \begin{array}{l} C_2 \text{HO}_2 \\ C_4 \text{H}_3 \text{O}_2 \end{array} \right\} O$  gibt mit  $KO + HO : \left[ \begin{array}{l} C_2 \text{HO}_2 \\ C_2 \text{HO}_2 \end{array} \right]$  und  $C_4 \text{H}_3 \text{O}_2, O + KO$  im ersten Momente,  $\left[ \begin{array}{l} C_2 \text{HO}_2 \\ C_2 \text{HO}_2 \end{array} \right]$  nimmt zwei Äquivalente Sauerstoff unter Entwicklung von Wasserstoff aus dem Hydratwasser des Alkali auf und gibt  $C_2 \left\{ \begin{array}{l} C_2 \text{HO}_2 \\ C_2 \text{HO}_2 \end{array} \right\} O$ . Dieses gibt mit  $2(KO + HO)$  sogleich  $\left\{ \begin{array}{l} C_2 \square O_2 \\ C_2 \square O_2 \end{array} \right\} O + KO + 2H + 2HO$ .

Die Wasserstoff- und Sauerstoff-Äquivalente, die sich zu Wasser verbinden, sind mit punktirten Linien verbunden. Man braucht nicht, wie es gewöhnlich geschieht, anzunehmen, dass der Sauerstoff des Hydratwassers sich mit dem Wasserstoffe der organischen Substanz zu Wasser verbindet. Der grosse Widerstand, den die Bernsteinsäure der Einwirkung oxydirender Mittel leistet, obwohl sie weniger Sauerstoff als die übrigens gleich zusammengesetzte Äpfelsäure enthält, erklärt sich aus dieser Zusammensetzung. Acetyl und Formyl sind sehr schwierig weiter oxydirbare Radicale und die Kohlensäure, zu deren Typus die Bernsteinsäure gehört, nimmt keinen Sauerstoff auf.

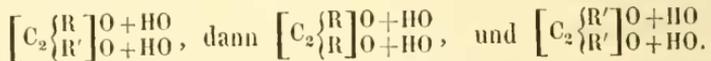
Es versteht sich von selbst, dass in dem Kohlensäureradical das eine Äquivalent Sauerstoff auch durch andere Radicale als das Acetyl vertretbar sein muss, wodurch eine Reihe von Säuren sich bilden wird, die der Reihe der fetten Säuren parallel läuft.



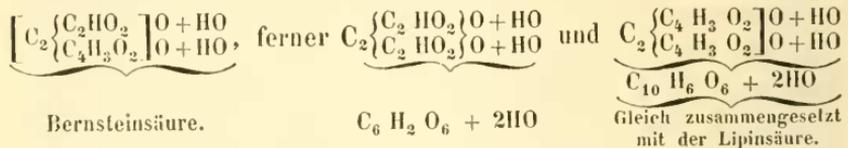
So lange das Verhalten der Lipin-, Adipin-, Pimelin-, Kork- und Fettsäure nicht genauer gekannt und mit dem der Bernsteinsäure verglichen ist, als es bis jetzt der Fall ist, bleibt es zweifelhaft, ob sie Glieder dieser Reihe sind.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass das zweite Äquivalent Sauerstoff im Kohlensäureradicale ebenso wie das erste durch verschiedene Radicale vertretbar sei, wodurch  $\left[ \begin{array}{c} C_2 \\ R \end{array} \right] \begin{array}{l} O+HO \\ O+HO \end{array}$  entsteht.

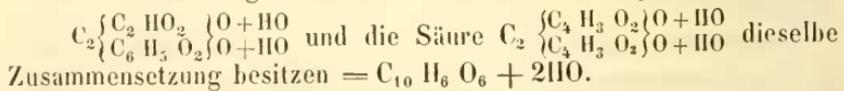
Im Allgemeinen haben wir drei allgemeine Formeln für die Zusammensetzung von den verschiedenen Säuren, die sich bilden können, indem zwei verschiedene Radicale, R und R' den Sauerstoff des Kohlensäureradicals vertreten.



Setzen wir beispielsweise R = Formyl und R' = Acetyl, so können folgende drei Säuren entstehen:



Es ist ganz gewiss, dass sich in dieser Classe von Säuren zahlreiche Isomerien zeigen werden, so werden zum Beispiele die Säuren:



Ebenso müssen die Säuren  $C_2 \left\{ \begin{array}{c} C_6 H_5 O_2 \\ C_6 H_5 O_2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} O+HO \\ O+HO \end{array}$  und  $C_2 \left\{ \begin{array}{c} C_4 H_3 O_2 \\ C_8 H_7 O_2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} O+HO \\ O+HO \end{array}$  isomer sein.

Die Zukunft wird uns wahrscheinlich mit zahlreichen Mengen von Säuren dieser Gruppe bekannt machen. Bedenken wir, dass auch andere Radicale als die der fetten Säuren, z. B. Benzoyl u. s. w., an die Stelle eines Äquivalentes Sauerstoff im Radicale der Kohlensäure treten können, so zeigt sich die Möglichkeit des Entstehens einer unbegrenzten Reihe von Säuren, die dem Typus der Kohlensäure angehören.

Die Citronensäure (dreibasisch), die Äpfelsäure und Weinsäure (beide zweibasisch) verdienen wegen ihres häufigen Vorkommens eine nähere Betrachtung.

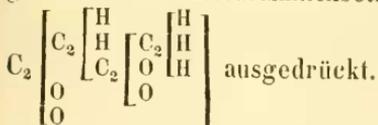
Alle Metamorphosen der Citronensäure lassen sich ungezwungen erklären, wenn man sie als eine Verbindung eines dem Arsenäureradicalen analogen Radicals mit drei Äquivalenten Sauerstoff ansieht.

Die Radicale der Arsensäure, so wie das der dreibasischen Phosphorsäure bestehen aus einem Äquivalente eines einfachen Körpers, Phosphor oder Arsen und zwei Äquivalenten Sauerstoff. In dem Radicale der Citronensäure ist statt eines Äquivalentes Phosphor oder Arsen ein Äquivalent eines zusammengesetzten Radicals, Acetacetyl enthalten, statt zwei Äquivalenten Sauerstoff sind zwei Äquivalente Oxatyl vorhanden.

Das Acetacetyl ist Acetyl ( $= C_4H_3O_2$ ), in dem ein Äquivalent Wasserstoff durch Acetyl ersetzt ist.  $C_4H_3O_2 - H + C_4H_3O_2 = C_8H_5O_4$ . Das Oxatyl ist  $C_2 \square O_2$ . Das Radical der Citronensäure ist

mithin  $\left[ \begin{array}{ccc} C_8 & H_5 & O_4 \\ C_2 & \square & O_2 \\ C_2 & \square & O_2 \end{array} \right]$  verbunden mit drei Äquivalenten Sauerstoff;

genauer wird die Zusammensetzung des Acetacetyls durch die Formel



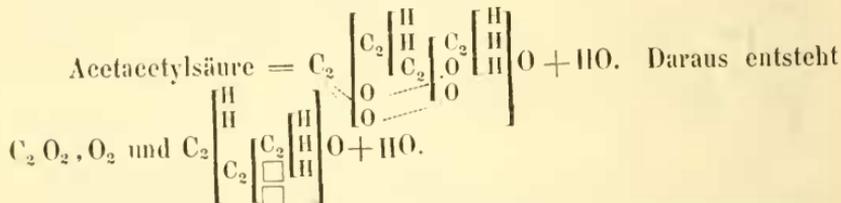
Die Citronensäure, mit Kalihydrat erhitzt, gibt Oxalsäure und Essigsäure. Das Radical der Oxalsäure ( $=$  zwei Äquivalenten Oxatyl) ist in dem Radical der Citronensäure fertig gebildet, es tritt mit zwei Äquivalenten Sauerstoff ausserhalb des Radicals zu Oxalsäure zusammen. Es bleibt hiernach die Acetacetylsäure über  $= C_4 \left[ \begin{array}{c} H_2 \\ C_4 H_3 O_2 \end{array} \right] O_2, O$ . Durch Zerlegung von einem Äquivalente Wasser entstehen aus einem Äquivalente Acetacetylsäure zwei Äquivalente Essigsäure oder Acetyl-

säure. Ein Äquivalent Wasserstoff tritt in das Radical an die Stelle des Acetyls ein, das sich mit dem Sauerstoff des Wassers zu Essigsäure verbindet. Das Schema  $C_4 \left[ \begin{array}{c} H_2 \\ C_4 H_3 O_2 \end{array} \right] O_2, O + HO = C_4 \left[ \begin{array}{c} H_2 \\ H \end{array} \right] O_2, O$  und  $C_4 H_3 O_2, O$  versinnlicht diese Zersetzung.

Bei der trockenen Destillation entwickelt die Citronsäure Kohlensäure neben Kohlenoxyd und Aceton. Sie verhält sich in dieser Beziehung wie ein Gemenge von Oxalsäure und Essigsäure. Das Kohlensäuregas zum Theil und das Kohlenoxydgas rühren von den zwei Äquivalenten Oxatyl im Radicale und zwei Äquivalenten Sauerstoff ausserhalb dem Radicale der Citronsäure her. Ein Theil der Kohlensäure und das Aceton stammen von dem Acetaetyl und dem dritten Äquivalente Sauerstoff ausser dem Radicale der Citronsäure ab, so wie von einem Äquivalente Hydratwasser. Ein Äquivalent Acetaetylsäure =  $C_3 H_5 O_3 + HO$  gibt  $C_2 O_4$  und  $C_6 H_6 O_2$ .

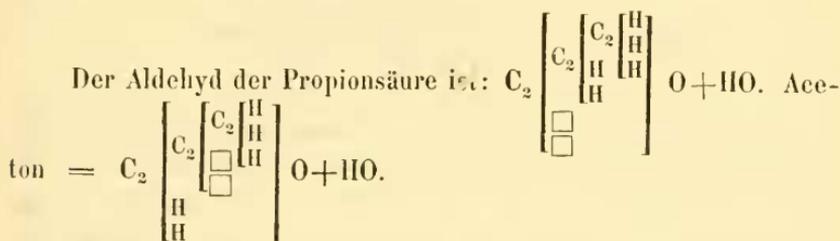
Es ist wahrscheinlich, dass der Bildung des Acetons die der Acetaetylsäure unter Ausscheidung von einem Äquivalente Wasser vorausgeht. Ein Äquivalent Essigsäure gibt das Äquivalent Sauerstoff ausser dem Radicale an ein Äquivalent Wasserstoff in dem Radicale des zweiten Atoms Essigsäure ab, und das freigewordene Aetyl tritt an die Stelle des Wasserstoffes ein, wodurch Acetaetylsäure gebildet wird.

Aus dieser Betrachtung ergibt sich die Constitution des Acetons der Essigsäure, so wie aller Cetone überhaupt. Setzen wir die Formeln des Acetons neben die der Acetaetylsäure, so ergibt sich aus der Vergleichung derselben die Natur des Vorganges auf einen Blick. Die Sauerstoff- und Kohlenstoff-Äquivalente, die sich mit einander zu Kohlensäure verbinden, sind durch punktirte Linien verbunden.



Nach Kane verhält sich das Aceton wie ein Alkohol, nach Staedeler wie Aldehyd. Mit diesem Letzteren hat es die Fähigkeit gemein, eine Verbindung mit doppelt schwefligsaurem Ammoniak einzugehen, wie ich mich überzeugt habe. Beide Ansichten sind richtig. Das Aceton ist ein Oxydhydrat wie der Alkohol, es ist lückenhaft wie der Aldehyd; es ist mit einem Worte Methyloxydhydrat,

in dem ein Äquivalent Wasserstoff des Methyls ersetzt ist durch ein Äquivalent des Radicals des Aldehydes der Essigsäure, während im Weingeiste dieses Äquivalent Wasserstoff durch Methyl ersetzt ist, im Alkohol der Propionsäure durch ein Äquivalent Äthyl u. s. w. Der Aldehyd der Propionsäure ist gleich zusammengesetzt mit Aceton. Vergleichen wir ihre Formeln, so ergibt sich die Ungleichheit in ihrer Zusammensetzung.



Wird Aceton mit oxydirenden Mitteln behandelt, so werden die Lücken mit Sauerstoff erfüllt, das Radical des Aldehydes geht in Acetyl über, das mit einem Äquivalente Sauerstoff sich zu Essigsäure verbindet. Die Stelle des ausgetretenen, in Acetyl verwandelten Radicals des Aldehydes nimmt ein Äquivalent Wasserstoff ein, herührend von einem Äquivalente Wasser, dessen Sauerstoff an das Acetyl getreten ist. Dadurch entsteht neben Essigsäure Methyloxyhydrat, das durch den Sauerstoff der oxydirenden Mittel sogleich in Ameisensäure übergeführt wird.

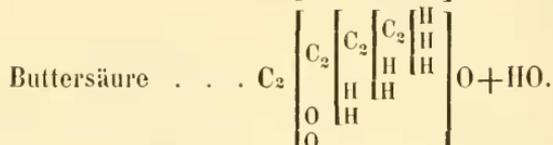
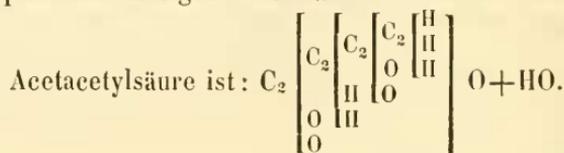
Ich kehre zu den Metamorphosen der Citronsäure zurück.

Die Bildung der Oxalsäure neben Essigsäure, Kohlensäure und Wasser durch Einwirkung von Salpetersäure auf Citronsäure erklärt sich einfach aus der angenommenen Constitution der Citronsäure.

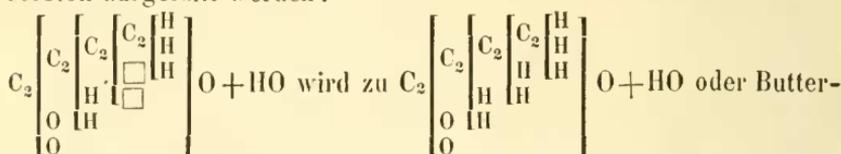
Der citronsaure Kalk erleidet beim Aufbewahren eine Zersetzung, es entsteht Kohlensäure, Buttersäure und Essigsäure.

Die Kohlensäure entsteht, indem zwei Äquivalente Sauerstoff an die zwei Äquivalente Oxatyl und zwei Äquivalente Sauerstoff ausserhalb des Radicals der Citronsäure treten. Diese zwei Äquivalente Sauerstoff stammen aus dem Acetaetyl, das an der Stelle des ausgetretenen Sauerstoffes zwei Äquivalente Wasserstoff aufnimmt und zu Buttersäure wird. Die zwei Äquivalente Wasserstoff stammen aus zwei Äquivalenten Wasser, dessen Sauerstoff sich auf einen anderen Theil Citronsäure wirft, und Kohlensäure, aus deren Oxalsäure-Elementen bildet, während die dadurch freiwerdende

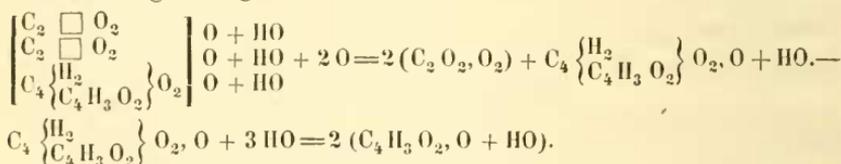
Acetaecetylsäure, unter Aufnahme von einem Äquivalente Wasser in zwei Äquivalente Essigsäure zerfällt.



Treten die zwei Äquivalente Sauerstoff der Acetaecetylsäure, durch welche sie sich von der Buttersäure unterscheidet, an die Elemente der Kleesäure, die neben denen der Acetaecetylsäure in der Citronsäure enthalten sind, und verwandeln dieselben in Kohlensäure, so entstehen zwei Lücken in der Acetaecetylsäure, welche durch Wasserstoff ausgefüllt werden:



säure, während zwei Äquivalente des Sauerstoffes des Wassers, das den Wasserstoff zur Ausfüllung der Lücken hergegeben hat, ein Äquivalent Citronsäure verwandelt in Kohlensäure und Acetaecetylsäure, die durch Zerlegung von einem Äquivalente Wasser zwei Äquivalente Essigsäure gibt.



Die Bildung der Buttersäure und der Hälfte der Kohlensäure gehört der ersten Phase der Zersetzung an, die Bildung der zweiten Hälfte der Kohlensäure so wie der Essigsäure gehört einer zweiten Phase der Zersetzung an, die eine nothwendige Folge der ersten Phase ist.

Die Bildung von chlorhaltigen Producten, welche Substitutionsproducte des Aceton sind, bei Einwirkung von Chlor auf Citronsäure, erklärt sich aus der Zusammensetzung des Acetaecetyls in dem Citryl (dem Radical der Citronsäure).

Bei der trockenen Destillation der Citronsäure bildet sich anfangs auch Aeonitsäure. Sie entsteht durch Austritt von zwei Äquivalenten Wasserstoff und Sauerstoff.

Die beiden Wasserstoff- und Sauerstoff-Äquivalente können nur aus dem Acetacetyl der Citronsäure entstanden sein, denn das Oxatyl enthält keinen Wasserstoff. Die Leichtigkeit, womit Aeonitsäure bei höherer Temperatur in Citraconsäure und anderen Säuren übergeht, so wie die Zusammensetzung der Citraconsäure sprechen dafür, dass die Aeonitsäure eine lückenhafte Verbindung sei, dass aber in der Aeonitsäure die beiden Äquivalente Oxatyl noch enthalten seien, während das Acetacetyl zwei Äquivalente Wasserstoff und Sauerstoff verloren hat.

Die Formel der Aeonitsäure =  $C_{12}H_3O_9 + 3HO$  müsste demnach geschrieben werden:



Aus  $C_8H_3O_4$  (= Acetacetyl) ist  $C_8H_3O_2$  entstanden, in diesem

Radicale sind demnach vier Lücken entstanden.  $C_2 \begin{bmatrix} C_2 & \begin{bmatrix} C_2 & \begin{bmatrix} H \\ H \end{bmatrix} \\ \square & \square \\ O & \square \\ O & \square \end{bmatrix} \end{bmatrix}$ . Ob

das Radical  $C_8H_3O_2$  diese Lücken enthält oder sich die Elemente anders gruppirt haben, ist bei dem Mangel an genauer Kenntniss der Metamorphosen der Aeonitsäure schwer mit Bestimmtheit zu sagen.

Die Aeonitsäure gibt bei höherer Temperatur mehrere Säuren von der Formel  $C_{10}H_4O_6 + 3HO$ . Eine derselben wird höchst wahrscheinlich eine rationelle Zusammensetzung haben, welche durch die Formel:  $\begin{bmatrix} C_2 & H & O_2 \\ C_8 & H & O_2 \end{bmatrix} \begin{matrix} O + HO \\ O + HO \end{matrix}$  ausgedrückt wird. Die Elemente der Oxalsäure präexistiren in der Aeonitsäure. Die Oxalsäure gibt bei der trockenen Destillation Kohlensäure und Ameisensäure. In der Citraconsäure haben wir die Elemente der Ameisensäure an der Stelle, die früher die Elemente der Oxalsäure in der Aeonitsäure und Citronsäure einnahmen.

Ich gehe zur Äpfelsäure über, deren Metamorphosen häufig mit denen der Citronsäure übereinstimmen.

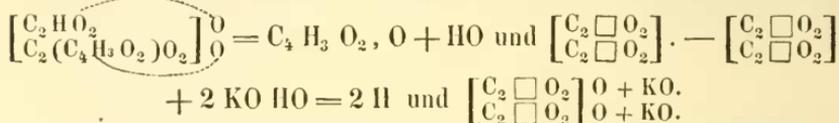
Ich glaube, dass die Formel  $\begin{bmatrix} C_2 & H & O_2 \\ C_2 & (C_4 & H_3 & O_2) & O_2 \end{bmatrix} \begin{matrix} O + HO \\ O + HO \end{matrix}$  die Constitution der Äpfelsäure ausdrückt.

Das Malyl =  $\left[ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{HO}_2 \\ \text{C}_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2)\text{O}_2 \end{array} \right]$  ist ein zusammengesetztes Radical, analog dem der Oxalsäure.

Die Oxalsäure hat ein Radical, bestehend aus zwei Äquivalenten Oxatyl (=  $\text{C}_2\text{O}_2$ ). Das Oxatyl ist Formyl (=  $\text{C}_2\text{H}_1\text{O}_2$ ) aus dem ein Äquivalent Wasserstoff ohne Ersatz weggenommen ist. Das Malyl ist ein Doppel-Atom Formyl, in einem Äquivalente Formyl ist der Wasserstoff durch Acetyl (=  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2$ ) vertreten.

Die Bildung von Essigsäure und Oxalsäure durch Einwirkung von erhitztem Kalihydrate geht auf folgende Weise vor sich.

Das Äquivalent Wasserstoff des Formyl geht mit einem, das Acetyl mit dem zweiten Äquivalente Sauerstoff ausser dem Radicale in Verbindung es entsteht ein Äquivalent Essigsäurehydrat. Das dadurch gebildete Doppel-Atom Oxatyl verbindet sich mit zwei Äquivalenten Sauerstoff unter Wasserstoffentwicklung zu Oxalsäure.

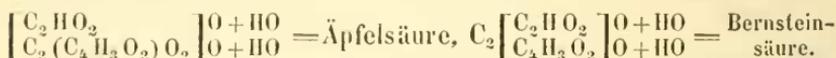


Das Essigsäurehydrat gibt mit Kali, essigsäures Kali und Wasser.

Schwefelsäure gibt mit Äpfelsäure, Essigsäure und Kohlenoxydgas.

$\left[ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{HO}_2 \\ \text{C}_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2)\text{O}_2 \end{array} \right] \text{O}$  gibt mit Schwefelsäure  $2(\text{C}_2\text{O}_2)$  und  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2, \text{O} + \text{HO}$ . Die zwei Äquivalente Wasser des Äpfelsäurehydrates treten an die Schwefelsäure.

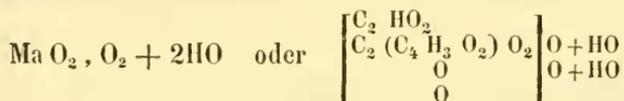
Die Bildung der Bernsteinsäure durch Gährung des äpfelsauren Kalkes erklärt sich sehr einfach, ich setze als Erläuterung nur die Formeln beider Säuren hier neben einander.



Die zwei Äquivalente Sauerstoff, welche dabei austreten, veranlassen die Entstehung von Nebenproducten, welche jederzeit bei dieser Gährung auftreten.

Die Verwandlung der Äpfelsäure in Fumarsäure und Maleinsäure unter Austritt von Wasserstoff und Sauerstoff in der Form von Wasser wird erst dann erklärlich werden, wenn die Zweifel, ob die Fumarsäure und Maleinsäure ein- oder zweibasische Säuren sind

durch ihr Verhalten gegen Chlorphosphor ermittelt sein wird. Die Weinsäure ist wie die Äpfelsäure zweibasisch. Sie verhält sich zur Äpfelsäure wie Salicylsäure zu Benzoësäure unter den einbasischen Säuren. Die Weinsäure enthält wie die Äpfelsäure zwei Äquivalente Sauerstoff ausser dem Radicale, das Radical selbst besteht aus einem Äquivalente Malyl oder Äpfelsäureradical und zwei Äquivalenten Sauerstoff.  $\text{MaO}_2$ , entsprechend dem  $\text{PO}_2$  und  $\text{AsO}_2$  ist das Radical der Weinsäure, das Tartryl. Das Malyl selbst ist, wie oben ersichtlich gemacht wurde, eine Verbindung von einem Äquivalente Formyl mit einem Äquivalent Acetoformyl  $[\text{=C}_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2)\text{O}_2]$ . Die Formel der Weinsäure ist demnach:



Die Zersetzung der Weinsäure in Oxalsäure und Essigsäure durch Erhitzen mit Kalihydrat erklärt sich sehr einfach.

$\left[ \begin{array}{c} \text{C}_2 \text{ HO}_2 \\ \text{C}_2 (\text{C}_4 \text{ H}_3 \text{ O}_2) \text{ O}_2 \\ \text{O} \end{array} \right] \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array} = \left[ \begin{array}{c} \text{C}_2 \quad \square \text{ O}_2 \\ \text{C}_2 \quad \square \text{ O}_2 \end{array} \right]$  oder Oxalsäure, die an Kali tritt und  $\underbrace{\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2, \text{O} + \text{HO}}_{\text{Essigsäure}}$  die mit Kali essigsäures Kali und Wasser gibt.

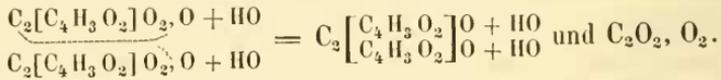
Bei der trockenen Destillation entstehen entweder Essigsäure, Kohlensäure und Kohlenoxyd oder Kohlensäure und Brenztraubensäure, je nach den Temperaturverhältnissen.

Die Zersetzung besteht darin, dass hier neben Essigsäure statt Oxalsäure, Kohlenoxyd und Kohlensäure entsteht. Die Bildung der Brenztraubensäure ist ebenfalls ein höchst einfacher Vorgang.

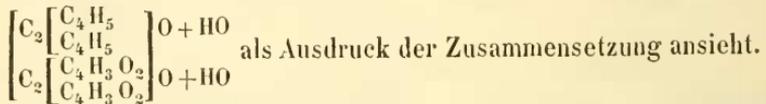
$\left[ \begin{array}{c} \text{C}_2 \text{ H}_4 \text{ O}_2 \\ \text{C}_2 (\text{C}_4 \text{ H}_3 \text{ O}_2) \text{ O}_2 \\ \text{O} \end{array} \right] \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array}$  geben  $\underbrace{\text{C}_2 (\text{C}_4 \text{ H}_3 \text{ O}_2) \text{ O}_2, \text{O} + \text{HO}}_{\text{Brenztraubensäure}}$  und  $\text{C}_2 \text{ O}_2, \text{O}_2$ .

Das Radical der Kohlensäure  $\text{C}_2\text{O}_2$  ist aus dem Formyl entstanden, dessen Wasserstoff mit einem Äquivalente Sauerstoff sich als Hydratwasser der Brenztraubensäure wiederfindet. Das Acetoformyl  $[\text{=C}_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2)\text{O}_2]$  ist als Radical in der Brenztraubensäure enthalten. Das Acetoformyl ist ganz analog zusammengesetzt dem Acetaetyl, welches Aetyl ist, in dem ein Äquivalent Wasserstoff durch Aetyl vertreten ist. Höchst wahrscheinlich wird es ein Formacetyl geben.

das heisst ein Acetyl, in dem ein Äquivalent Wasserstoff durch Formyl vertreten ist, gleich zusammengesetzt dem Acetoformyl. Die Acetoformylsäure und Formacetylsäure würden isomer sein, gleiche procentische Zusammensetzung und gleiches Atomgewicht besitzen. Die Brenztraubensäure gibt bei höherer Temperatur Kohlensäure und Brenzweinsäure oder Lipinsäure, der Vorgang ist wahrscheinlich folgender:



Diese Constitution würde die Entstehung der Brenzweinsäure aus Fettsäure erklärlich machen, wenn man für die Fettsäure die Formel:



Die Natur der Fettsäure ist übrigens noch zu wenig erforscht, als dass sich über ihre Constitution etwas Bestimmtes sagen liesse.

Die Ölsäure der nicht trocknenden Öle (=  $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{O}_3 + \text{HO}$ ) lässt sich in folgender Weise zusammengesetzt betrachten:

Die Caprinsäure ist nach der Formel  $\text{C}_2(\text{C}_{18}\text{H}_{19})\text{O}_2, \text{O} + \text{HO} = \text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_3 + \text{HO}$  zusammengesetzt.

Würde statt des Radicals  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}$  (des Pelargonsäure-Äthers) das Radical des Aldehydes dieser Säure =  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\square_2$  an die Stelle von einem Äquivalente Wasserstoff des Formyls eintreten, so entstünde die Säure  $\text{C}_2(\text{C}_{18}\text{H}_{17}\square_2)\text{O}_2, \text{O} + \text{HO} = \text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_3 + \text{HO}$ .— Wird in dem Radicale  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\square_2$  ein Äquivalent Wasserstoff vertreten durch  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}$ , das Radical des Äthers und Alkohols der Caprylsäure, so entsteht Ölsäure =  $\text{C}_2(\text{C}_{18}\left[\frac{\text{H}_{16}}{\text{C}_{16}\text{H}_{17}}\right]\square_2)\text{O}_2, \text{O} + \text{HO} = \text{C}_{26}\text{H}_{34}\square_2\text{O}_2, \text{O} + \text{HO}$ . Die Entstehung der Caprin- und Caprylsäure neben Fettsäure bei der Destillation der Ölsäure würde sich aus dieser Zusammensetzung erklären.

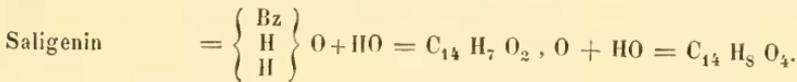
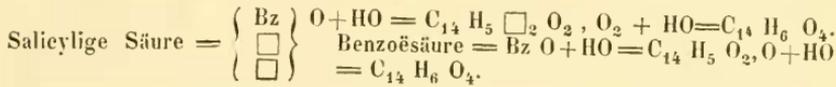
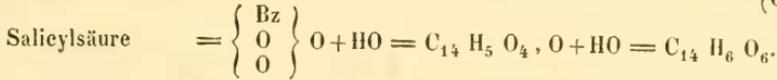
Ich gehe jetzt zur salicyligen und Salicylsäure über, so wie zu einigen anderen Stoffen, die in ihrer Zusammensetzung diesen beiden Säuren nahe stehen.

Die Zersetzungen der Salicylsäure erklären sich ganz ungewungen, wenn man in dieser Säure ein Radical, analog dem der Arsensäure oder Phosphorsäure annimmt, bestehend aus einem

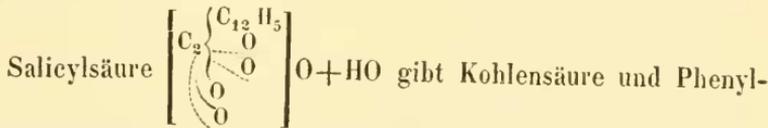
Äquivalente Benzoyl (das ist Formyl in dem der Wasserstoff durch Phenyl ersetzt ist) und zwei Äquivalenten Sauerstoff.

Ich setze hier die procentisch gleich zusammengesetzten Verbindungen neben einander, welche dem Bittermandelöl und dem

Salicin ihren Ursprung verdanken.  $Bz = C_2 [C_{12}H_5] O_2 = C_2 \begin{pmatrix} C_{12} H_5 \\ O \\ O \end{pmatrix}$



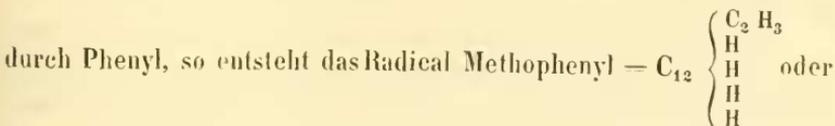
Dadurch, dass Benzoyl sowohl in den Bittermandelöl-Abkömmlingen als in dem Derivaten des Saligenin enthalten ist, erklärt sich die Möglichkeit, Salicylverbindungen in Benzoylverbindungen überzuführen. Wollte man die Salicylsäure als gepaarte Kohlensäure ansehen, so müssten stärkere Säuren an die Stelle der Kohlensäure substituirt werden können, es müssten in der salicyligen Säure Kohlenoxydgas, in dem Saligenin der Alkohol der Kohlensäure angenommen werden, Voraussetzungen, die ohne alle Wahrscheinlichkeit sind.



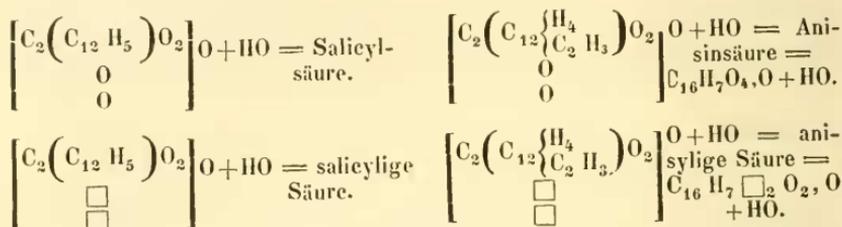
oxydhydrat, indem der Kohlenstoff des Benzoyls mit dem Sauerstoff innerhalb des Salicyls sich zu Kohlensäure verbindet, während das Phenyl mit dem Sauerstoff ausserhalb des Radicals und dem Hydratwasser verbunden bleibt.

Zu den Verbindungen, die mit den Salicylverbindungen im nächsten Zusammenhange stehen, gehört das Cumarin und die Cumarinsäure, die sich, ihrer Zusammensetzung nach, zur Zimmtsäure verhält wie Salicylsäure zu Benzoëssäure.

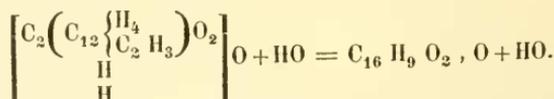
Denken wir uns im Phenyl ein Äquivalent Wasserstoff vertreten



$C_{14}H_7$ . Wenn in der Salicylsäure oder salicyligen Säure ein Äquivalent des Phenyls durch Methophenyl ersetzt wird, so entsteht die Anisinsäure und anisylige Säure.



Das Anisogenin, entsprechend dem Saligenin, ist noch unbekannt, es würde nach folgender Formel zusammengesetzt sein:



Das Radical dieser noch nicht bekannten Verbindung muss elektropositiv, d. h. fähig sein, sich so wie mit Sauerstoff mit anderen elektro-negativen Elementen oder Radicalen zu verbinden. Es muss aber auch ein Radical  $C_{16}H_9$  existiren, welches ebenfalls elektropositiv sein wird.

Denken wir uns das Radical des Alkohols oder Äthers der Benzoë-säure  $\left[ = C_2 \begin{array}{l} \{C_{12}H_5 \\ H \\ H \end{array} \right]$  in der Weise verändert, dass ein Äquivalent Was-serstoff im Phenyl durch Methyl ersetzt wird, so entsteht:  $C_2 \left[ \begin{array}{l} C_{12} \{H_4 \\ H \\ H \end{array} \{C_2 H_3\} \right]$  oder  $C_{16}H_9$ . Dieses Radical mit einem Äquivalente des elektronegativen Acetyls verbunden, stellt das Stearopten des Anis-, Sternanis- und Fenchel-Öles dar.  $C_{16}H_9 + C_4H_3O_2 = C_{20}H_{12}O_2$ . Bei Behandlung mit oxydirenden Mitteln entsteht daraus entweder anisylige- oder Anisin-säure und neben einer von diesen beiden Säuren jederzeit Essigsäure. Die Entstehung dieser Producte aus den beiden, mit einander verbunde-nen Radicalen erklärt sich ganz ungezwungen. — Anisol ist  $C_{12} \begin{array}{l} \{H_4 \\ \} \\ C_2 H_3 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \{H_4 \\ \} \\ C_2 H_3 \end{array}} \right\} O + HO$ .

Die Mecon- und Chelidonsäure enthalten 14 Äq. Kohlenstoff, wie die Salicylsäure, sie sind dreibasisch, enthalten also drei Äqui-valente Sauerstoff ausser dem Radicale, während die Salicylsäure nur ein Äquivalent Sauerstoff ausser dem Radicale enthält.

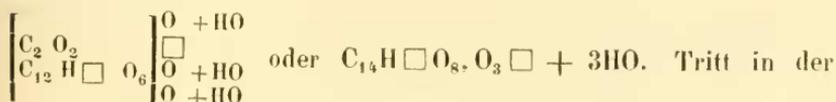
Ziehen wir dieses Äquivalent Sauerstoff von der Salicylsäure ab, so bleibt uns das Radial  $C_{14}H_5O_4$  übrig, welches 9 Äquivalente Sauerstoff und Wasserstoff zusammen enthält, eben so viel Sauerstoff-

und Wasserstoff-Äquivalente enthält die Meconsäure nach Abschlag der drei Äquivalente Sauerstoff ausser dem Radicale. Die Meconsäure ist äusserst leicht veränderlich, sie zerfällt unter Aufnahme der Elemente eines Äquivalentes Wasser in zwei zweibasische Säuren, die Kohlensäure und Komensäure. Schon durch Kochen mit Wasser erleidet die Meconsäure diese Zersetzung, diese wird beschleunigt durch die Gegenwart einer freien Säure. Das Verhalten der Meconsäure gleicht hierin dem der Amide. Den Sauerstoff, welchen die Meconsäure aufnimmt, wenn sie in Kohlensäure und Komensäure zerfällt, müssen wir in der Kohlensäure, denn diese ist wasserstofffrei, den Wasserstoff, den die Meconsäure aufnimmt, hingegen in der Komensäure finden. Da beide Säuren, Kohlensäure sowohl wie Komensäure, zweibasisch sind, die Meconsäure aber nicht vierbasisch, sondern nur dreibasisch ist, so muss das eine Äquivalent Sauerstoff, welches zur Erzeugung der Kohlensäure gedient hat, eines von den zwei Sauerstoff-Äquivalenten der Kohlensäure ausser dem Kohlensäureradical gewesen sein. Das Wasserstoff-Radical muss hingegen in dem Radicale der Komensäure gefehlt haben, wodurch diese Säure nicht aufhörte zweibasisch zu sein, während die Kohlensäure einbasisch sein musste, so lange ihr ein Äquivalent Sauerstoff ausser dem Radicale fehlte. Die Meconsäure ist demnach eine lückenhafte, den Amiden analoge Verbindung, zusammengesetzt aus Kohlensäure, der ein Äquivalent Sauerstoff ausser dem Radicale fehlt und aus Komensäure, der ein Äquivalent Wasserstoff im Radicale fehlt.

Komensäure =  $C_{12}H_2O_8 + 2HO$  weniger ein Äquivalent Wasserstoff, ist  $C_{12}H \square O_8 + 2HO$ .

Kohlensäure =  $C_2O_4$  weniger ein Äquivalent Sauerstoff ausser dem Radicale, ist  $C_2O_2, \square O$ .

Das Radical der zweibasischen Komensäure ist  $C_{12}H_2O_6$ , zwei Äquivalente Sauerstoff von den acht Äquivalenten der Komensäure liegen ausserhalb des Radicals. Demnach besteht das Radical der Meconsäure aus  $C_2O_2$  und  $C_{12}H \square O_6$  und ist mit drei Äquivalenten Sauerstoff ausserhalb des Radicals verbunden; an der Stelle des vierten Äquivalentes ist eine Lücke. Die Formel der Meconsäure ist demnach:

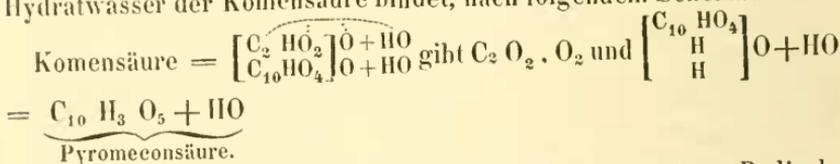


Meconsäure ein Äquivalent Wasserstoff in die Lücke im Radical und ein Äquivalent Sauerstoff in die Lücke ausser dem Radical, so entsteht  $\left[ \begin{array}{c} \text{C}_2 \text{O}_2 \\ \text{O} \end{array} \right] \text{O}$  oder Kohlensäure und  $\text{C}_{12}\text{H}_2\text{O}_6$ ,  $\text{O}_2 + 2\text{HO}$ , d. h. Komensäure.

Aber auch das Radical der Komensäure ist kein einfaches, sondern ein zusammengesetztes Radical höherer Ordnung, wie aus der Entstehung und Zusammensetzung der Pyromeconsäure erhellt.

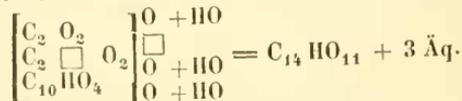
Es scheint mir wahrscheinlich, dass das Radical  $\text{C}_{12}\text{H}_2\text{O}_6$  aus zwei Radicalen besteht, wovon das Eine Formyl ist ( $= \text{C}_2\text{HO}_2$ ) das Andere aber nach der Formel  $\text{C}_{10}\text{HO}_4$  zusammengesetzt ist.  $\text{C}_{10}\text{HO}_4$  wäre ein abgeleitetes Radical von dem Stammradicale  $\text{C}_{10}\text{H}_5$ , das sich zum Phenyl verhielte wie das Methyl zum Vinyl.

Die Entstehung der Pyromeconsäure aus der Komensäure ginge in der Art vor sich, dass das Formyl mit einem Äquivalente Sauerstoff ausserhalb des Radicals und einem Äquivalente Hydratwasser der Komensäure sich beim Erhitzen in Kohlensäure und zwei Äquivalente Wasserstoff zerlegt, welche Letzteren mit dem Radicale  $\text{C}_{10}\text{HO}_4$  ein zusammengesetztes Radical bilden, das mit einem Äquivalente Sauerstoff die einbasische Pyromeconsäure gibt, die das zweite Äquivalent Hydratwasser der Komensäure bindet, nach folgendem Schema:



Diese Säure ist schwach, weil sie in ihrem ternären Radicale nur ein Äquivalent eines elektronegativen Radicals enthält.

Die Formel der Meconsäure ist nach diesen Prämissen:



Die Chelidonsäure enthält wahrscheinlich das Radical  $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_3$  statt  $\text{C}_{10}\text{HO}_4$ .

Das Radical  $\text{C}_{10}\text{H}_5$  und die abgeleiteten Radicale  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_3\text{O}_2$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_3$ ,  $\text{C}_{10}\text{HO}_4$  dürften in der Familie der Gerbsäuren eine wichtige Rolle spielen. So könnte z. B. das Brenzcatechin vielleicht  $\left[ \begin{array}{c} \text{C}_{10} \text{H}_5 \\ \text{C}_2 \text{HO}_2 \end{array} \right] \text{O} = \text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_4$  sein, die Brenzgallussäure  $= \left[ \begin{array}{c} \text{C}_2 (\text{C}_{10} \text{H}_5) \text{O}_2 \\ \text{O} \end{array} \right] \text{O} + \text{HO} = \text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_6$ .

Ich will mich hier nicht weiter in Vermuthungen über die Zusammensetzung der Gallussäure und anderer Gerbsäuren einlassen, zu deren Sicherstellung nicht genug Thatsachen vorliegen. Nur eines will ich in Betreff der Gerbsäuren erwähnen. Die meisten Säuren sind schwache Säuren, sie oxydiren sich mit grosser Lebhaftigkeit, und gleichen überhaupt in vielen Stücken den Aldehyden. Es ist sehr wohl möglich, dass viele dieser Stoffe in der That keine Säuren, sondern Aldehyde sind. Bei der Kaffeegerbsäure ist dies mehr als wahrscheinlich. Die Kaffeegerbsäure oxydirt sich in Berührung mit Luft und Ammoniak oder kohlensauren Alkalien zu Viridinsäure, die sich in ihrer Zusammensetzung zur Kaffeegerbsäure verhält, wie Essigsäure zu Aldehyd. Die Kaffeegerbsäure gibt mit einer Lösung von doppelt-schwefeligsäurem Ammoniak erhitzt eine Flüssigkeit, die eigenthümliche Reactionen zeigt. Mit Ammoniak übersättigt, der Luft dargeboten, wird sie roth, nicht grün; Eisenchlorid färbt sie nicht grün, sondern schön violett. Es ist hier eine Verbindung entstanden, die ich bis jetzt nicht rein von überschüssigem, schwefeligsäurem Ammoniak erhalten konnte, die aber wahrscheinlich eine Verbindung von Kaffeegerbsäure mit schwefeliger Säure und Ammoniak ist, da man durch Behandlung mit Bleisalzen und Schwefelwasserstoff das Ammoniak und die schwefelige Säure wegschaffen kann. Wenn die Kaffeegerbsäure ein Aldehyd der Viridinsäure ist, so muss sie Lücken im Radicale enthalten, die in der Viridinsäure durch Sauerstoff erfüllt sind. Die Kaffeegerbsäure gibt bei der trockenen Destillation Brenzcatechin, mit Schwefelsäure und Braunstein (nach Stenhouse) Chinon <sup>1)</sup> wie die Chinasäure. Das Chinon ist offenbar lückenhaft und seine Formel entweder  $C_{12}H_4 \square_2 O_4$  oder  $C_{12}H_4 \square O_4$ . Das Chloranil  $C_{12}Cl_4 O_4$  enthält allen Wasserstoff durch Chlor ersetzt. Staedeler hat die Zwischenstufen, wo das Chlor einen Theil des Wasserstoffes vertritt, gleichfalls dargestellt, so wie das Chlorhydranil  $C_{12}Cl_4 H_2 O_4$ . Die Leichtigkeit, womit aus Chinasäure (nach Wöhler) das Phenyloxydhydrat, die Benzoësäure und salicylige Säure gebildet werden, die Möglichkeit, das Chinon, welches unter Bildung von Ameisensäure aus der Chinasäure entsteht, in Chlo-

<sup>1)</sup> Herr Stenhouse gibt an, dass zwischen Kaffeegerbsäure und der Säure des Paraguay-Thees eine Beziehung statt haben müsse, da beide Säuren Chinon geben. Dass beide Säuren identisch sind, habe ich vor sechs Jahren der kais. Akademie mitgeteilt. Die Mittheilung ging in mehrere Journale über.

ranil überzuführen, das aus Indigo, einem Gliede der Salicylreihe, entsteht, die Bildung des Brenzcatechins aus Kaffeegerbsäure, das eine gleiche Zusammensetzung mit dem farblosen Hydrochinon hat, die Erzeugung des Chinons aus Kaffeegerbsäure und Chinasäure sprechen dafür, dass wir es hier mit einer Classe von Verbindungen zu thun haben, in denen Phenyl und Formyl so wie das dem Phenyl nahe verwandte Radical  $C_{10}H_5$  und dessen abgeleitete sauerstoffhaltige Abkömmlinge eine grosse Rolle spielen (Phenyl =  $C_{12}H_5$  und  $C_{10}H_5$  verhalten sich wie Vinyl und Methyl). Ich verlasse jetzt die organischen Säuren, um die hier zu berücksichtigenden Grenzen nicht zu überschreiten, und gehe zur Betrachtung einer anderen Körperklasse über.

Die zahlreichen ätherischen Öle gehören der Mehrzahl nach der Gruppe der Camphene an. d. h. sie enthalten Kohlenstoff und Wasserstoff im Atomverhältnisse wie 5 : 4. Ich wähle als Repräsentanten der Camphene das Terpentinöl, welches genauer als viele andere Camphene untersucht ist.

Das Terpentinöl ist eine lückenhafte Verbindung, es absorbiert mit Begierde Sauerstoff, bildet dabei Ameisensäure und Harze, es geht leicht in isomere Verbindungen über. Bei der Oxydation durch Salpetersäure liefert es (nach Bromeis und Rabourdain) Terepinsäure, (nach Schneider) Buttersäure, Propionsäure, Essig- und Ameisensäure. Terepinsäure und Propionsäure sind die Hauptproducte; Propionsäure gibt durch Spaltung Buttersäure und Essigsäure, diese letztere durch Oxydation Ameisensäure.

Denken wir uns das Radical der Propionsäure =  $C_6 H_5 O_2$ , so wird dieses elektronegative Radical mit elektropositiven Radicalen, z. B. mit Methyl,  $C_2H_3$  sich vereinigen können. Es würde  $C_2H_3 + C_6 H_5 O_2$  entstehen. Würden zwei Sauerstoff-Äquivalente des Propyls sich mit zwei Wasserstoff-Äquivalenten des Methyls zu Wasser vereinigen, so würde  $C_2H\Box_2 + C_6H_5\Box_2$  entstehen, eine lückenhafte Verbindung. Denken wir uns in dem lückenhaften Radicale  $C_2H\Box_2$ , das Äquivalent Wasserstoff vertreten durch das Radical des Propylalkohols oder Äthers =  $C_6H_7$ , so hätte die obige Verbindung die Formel

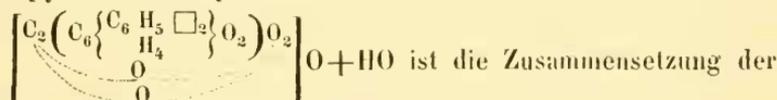
$C_2 \left\{ \begin{array}{l} C_6 H_7 \\ \Box \\ \Box \end{array} \right. + C_6 H_5 O_2$ . Wird nun ein Äquivalent Wasserstoff des Radicals

$C_6H_7$  vertreten durch das Radical des Propylaldehydes (=  $C_6H_5\Box_2$ ),

so entsteht:  $C_2 \left\{ \begin{array}{l} C_6 H_5 \square_2 \\ C_6 H_6 \\ \square \\ \square \end{array} \right\} + C_6 H_5 \square_2 = C_{20} H_{16} \square_6$  oder Terpen-

tinöl. Dass dieses nicht etwa Methylwasserstoff ist, in dem drei Äquivalente Wasserstoff durch  $C_6 H_5 \square_2$  ersetzt sind  $= C_2 \left\{ \begin{array}{l} C_6 H_5 \square_2 \\ C_6 H_5 \square_2 \\ C_6 H_5 \square_2 \end{array} \right\} H = C_{20} H_{15} \square_6$ , H geht aus der Zusammensetzung der Terepensäure und Pyroterepensäure hervor. Durch die Einwirkung der Salpetersäure geht das Radical  $C_6 H_5 \square_2$  in Propionsäure  $C_6 H_5 O_2$ , O über, die ein Äquivalent Wasser bindet.

Das zweite Glied des Terpentinsöles gibt Terepensäure. Der Zusammensetzung der Pyroterepensäure nach muss die Terepensäure eine der Salicylsäure analoge Zusammensetzung haben. Ihr Radical besteht aus zwei Äquivalenten Sauerstoff und einem Äquivalente eines zusammengesetzten elektronegativen Radicals, das nichts anderes ist als Formyl ( $= C_2 H O_2$ ), dessen Wasserstoff ersetzt ist durch Propyl, in dem ein Äquivalent Wasserstoff vertreten wird durch das Radical des Propylsäure-Aldehydes



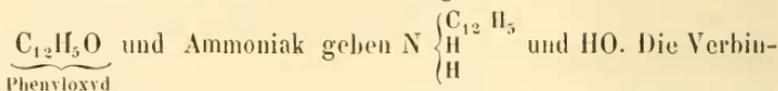
Terepensäure  $= C_{14} H_9 O_7 + HO$ .

Werden durch höhere Temperatur die zwei Äquivalente Kohlenstoff des Formyls mit jenen vier Äquivalenten Sauerstoff, die damit durch punktirte Linien verbunden sind, zu Kohlensäure vereinigt, so entsteht Pyroterepensäure  $= C_6 \left[ \begin{array}{l} C_6 H_5 \square_2 \\ H_4 \end{array} \right] O_2, O + HO = C_{12} H_9 \square_2 O_2, O + HO = C_{12} H_9 O_3 + HO$ , d. h. Propionsäure, in der ein Äquivalent Wasserstoff durch  $C_6 H_5 \square_2$ , das Radical des Aldehydes der Propionsäure, vertreten ist.

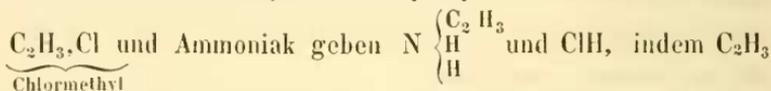
Ich gehe nun zur Betrachtung der stickstoffhaltigen Verbindungen über, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf stickstofffreie Substanzen gebildet werden.

Die Wechselwirkung von Ammoniak und stickstofffreien Körpern ist zweierlei Art, entweder das Ammoniak gibt Wasserstoff ab und der damit in Berührung gebrachte Körper Sauerstoff (oder ein anderes elektronegatives Element oder Radical), während Lücken in der Verbindung zurückbleiben, oder der Rest der Elemente der Substanz, die das elektronegative Element oder Radical an den Wasserstoff des

Ammoniak abgegeben hat, tritt an die Stelle des Wasserstoffes ein, wodurch lückenfreie Verbindungen entstehen, die den Charakter des Ammoniaks meist vollkommen an sich tragen.

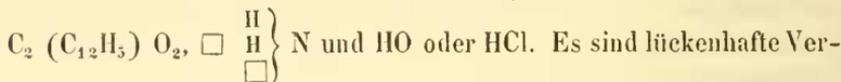
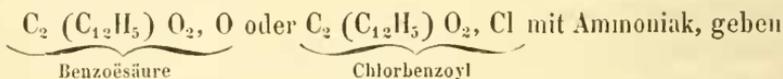


dung  $C_{12}H_7N$  ist entstanden, indem ein Äquivalent Wasserstoff des Ammoniaks durch das Phenyl des Phenyl oxydes ersetzt wurde.



an die Stelle von ein Äquivalent Wasserstoff eintrat.

Beide Verbindungen  $C_{12}H_7N$  und  $C_2H_5N$  haben noch die Natur des Ammoniaks an sich.



bindungen, leicht zurückzuführen in die Glieder, aus denen sie gebildet wurden, nicht die Natur des Ammoniaks bewahrend.

Ehe ich in der Betrachtung dieser Stoffe weiter gehe, muss ich von der Natur des Ammoniaks selbst sprechen.

Das Ammoniak ist ein lückenhaftes Radical, seine Formel  $N \left\{ \begin{array}{l} H \\ H \\ \square \end{array} \right.$

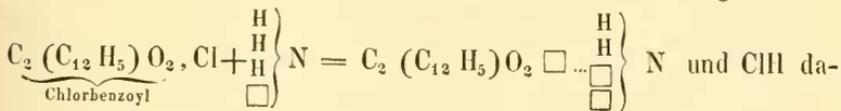
Wird die Lücke durch Wasserstoff ausgefüllt, so entsteht  $NH_3$  oder Ammonium, ein Radical ganz analog den Metallen. Es verbindet sich mit einem Äquivalente Sauerstoff oder Chlor wie Kalium, sein Oxyd sättigt Säuren vollständiger als jedes Metalloxyd. Die Arbeiten von Wurtz und Hoffmann haben gezeigt, dass es möglich ist, alle vier Äquivalente, oder drei, oder zwei des Ammoniums und Ammoniaks durch elektropositive Radicale zu ersetzen. Unsere Salpeter-Plantagen sind der Beweis, wie leicht das lückenhafte Ammoniak verändert, oxydirt wird. Das Product der vollständigen Oxydation des Ammoniumoxydes (=  $NH_3, O$ ) ist die Salpetersäure (=  $NO_3, O$ ). In ihr ist aller Wasserstoff des Ammoniumoxydes durch Sauerstoff vertreten. Das Radical der Salpetersäure (=  $NO_3$ ) ersetzt wie ein Äquivalent Chlor oder Brom ein Äquivalent Wasserstoff, nicht die Untersalpetersäure, denn eine Verbindung eines Radicals mit Sauerstoff kann nicht ein

Element ersetzen oder als Radical auftreten. Die sogenannten Nitroverbindungen sind daher Substanzen, in denen ein Element durch das Radical der Salpetersäure vertreten ist. Die Untersalpetersäure ist einbasisch, ihre Formel ist  $\text{NO}_3\text{□}$ , O, die Formel der salpetrigen Säure ist  $\text{NO}_2\text{□}_2$ , O. Das Stickoxydgas ist  $=\text{NO}\text{□}_3$ , O, mit Sauerstoff in Berührung füllt Letzteres seine Lücken aus, wird es mit weniger Sauerstoff in Berührung gebracht, so entsteht  $\text{NO}_2\text{□}_2$ , O, wird mehr Sauerstoff zugeführt, bildet sich  $\text{NO}_3\text{□}$ , O oder Untersalpetersäure. Diese enthält ein Radical, gleich dem Ammoniak. (Ammoniak  $=\text{NH}_3\text{□}$  das Radical der Untersalpetersäure  $=\text{NO}_3\text{□}$ .) Wie das Ammoniak hat dieses Radical eine gewisse Beständigkeit, da die Anzahl der Lücken gering ist. Wie Ammoniak bei Gegenwart einer Säure seine Lücken mit Wasserstoff füllt und zu Ammonium wird, so füllt das Untersalpetersäure-Radical seine Lücken mit Sauerstoff und wird Salpetersäure, wenn eine stärkere oder schwächere Base (z. B. Wasser) und der nöthige Sauerstoff damit in Berührung kommen. Die

eigentliche Formel des Anilins ist desshalb  $=\text{N} \begin{Bmatrix} \text{C}_{12} \text{H}_5 \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{□} \end{Bmatrix}$ , die des Me-

thylamins  $=\text{N} \begin{Bmatrix} \text{C}_2 \text{H}_3 \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{□} \end{Bmatrix}$ . So viele Äquivalente Sauerstoff, Chlor u. s. w.

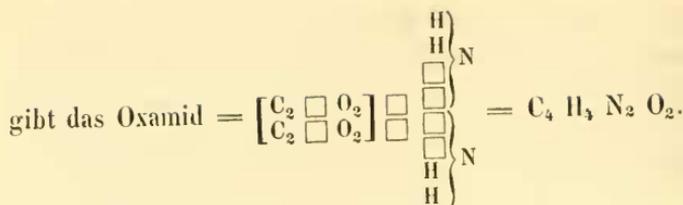
ausserhalb des Radicals einer Verbindung liegen, so viele Äquivalente Wasserstoff werden dem Ammoniak entzogen werden. Es wird entweder  $\text{NH}_2\text{□}_2$  oder  $\text{NH}\text{□}_3$  oder  $\text{N}\text{□}_4$  übrig bleiben, oder  $\text{NH}_2\text{R}\text{□}$ ,  $\text{NH}_1\text{R}_2\text{□}$ ,  $\text{NR}_3\text{□}$  entstehen, je nachdem das Radical R fähig ist den Wasserstoff in Ammoniak zu ersetzen oder nicht. So gibt z. B.



gegen die Oxalsäure  $= \begin{bmatrix} \text{C}_2 & \text{□} & \text{O}_2 \\ \text{C}_2 & \text{□} & \text{O}_2 \end{bmatrix} \text{O} + \begin{Bmatrix} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{□} \end{Bmatrix} \text{N}$  die Oxaminsäure  $=$

$\begin{bmatrix} \text{C}_2 & \text{□} & \text{O}_2 \\ \text{C}_2 & \text{□} & \text{O}_2 \end{bmatrix} \text{□} \dots \begin{Bmatrix} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{□} \end{Bmatrix} \text{N}$  die einbasisch ist, weil nur ein Äquivalent

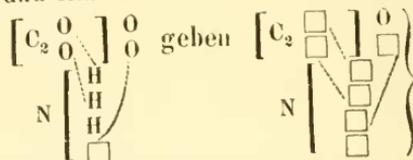
Sauerstoff ausserhalb des Radicals vorhanden ist, während mit zwei Äquivalenten Ammoniak das Oxamid entsteht.  $\begin{bmatrix} \text{C}_2 & \text{□} & \text{O}_2 \\ \text{C}_2 & \text{□} & \text{O}_2 \end{bmatrix} \text{O} + \text{NH}_2 \text{□}$



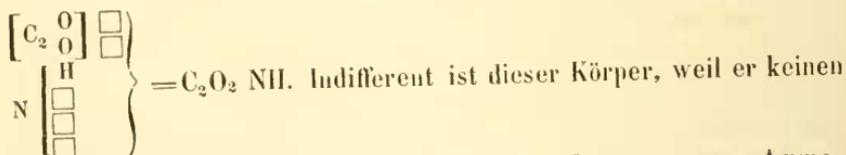
Die Einwirkung des Ammoniaks auf organische Substanzen bleibt aber nicht stehen bei der Bildung dieser sogenannten Amide. Die Bildung von Wasser, Salzsäure u. s. w. kann auch vor sich gehen auf Kosten von Sauerstoff und Chlor u. dgl., die nicht ausserhalb, sondern innerhalb des Radicals liegen, und des Wasserstoffes im Ammoniak. Ein Beispiel davon sind die sogenannten Nitrile und das Cyan.

Ameisensäure und Ammoniak geben unter gewissen Bedingungen Cyanwasserstoff, Essigsäure und Ammoniak Cyanmethyl, Oxalsäure und Ammoniak Cyan, während Kohlensäure und Ammoniak zur Cyansäure in demselben Verhältnisse stehen, wie Ameisensäure und Ammoniak zum Cyanwasserstoff.

Kohlensäure und Ammoniak :



oder Cyansäure  $\text{C}_2\text{N}, \text{O}$ , die einbasisch ist, weil sie noch ein Äquivalent Sauerstoff ausserhalb des Radicals enthält. In trockenen Salzen erhält sich die Cyansäure längere Zeit trotz der vielen Lücken, zusammengehalten durch die Verwandtschaft zum Kaliumoxyd u. s. w. Das Hydrat erhält sich nur auf Augenblicke, das Hydratwasser wird zerlegt, der Wasserstoff füllt eine Lücke im Ammoniak aus, der Sauerstoff eine Lücke in dem Kohlensäureradical, ebenso tritt das eine Äquivalent Sauerstoff, ausser dem Radicale, in die Lücke des Radicals ein, es entsteht das Cyamelid =



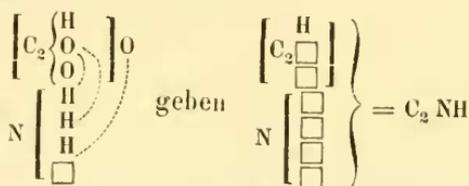
Sauerstoff ausserhalb des Radicals enthält. Das cyansaure Ammoniumoxyd erleidet eine ähnliche Veränderung. Die Cyansäure setzt sich in Cyamelid um, auf Kosten des Sauerstoffes des Ammoniumoxydes

und des vierten Äquivalentes Wasserstoff im Ammonium. Dadurch entsteht Cyamelid einerseits, anderseits Ammoniak, die mit einander verbunden bleiben und Harnstoff darstellen, der den Charakter des Ammoniaks besitzt, da durch Verbindung des Ammoniaks mit dem Cyamelid die basische Natur nicht wesentlich verändert werden konnte.

Wird der Cyansäure mehr Wasser geboten, als das Äquivalent Hydratwasser, so zerfällt sie in Kohlensäure und Ammoniumoxyd, indem sie alle ihre Lücken mit Sauerstoff und Wasserstoff ausfüllt.

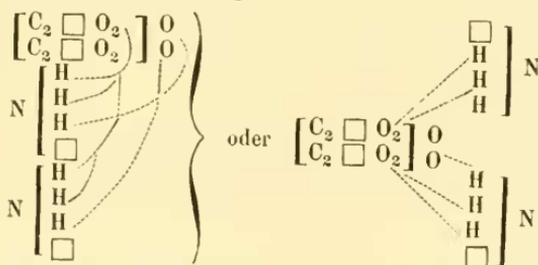
Ganz analog ist das Verhalten des ameisensauren Ammoniumoxydes.

Ameisensäure und Ammoniak.



oder Blausäure und Wasser. Der Wasserstoff kann in der Blausäure durch Metalle ersetzt werden, wodurch die Cyanmetalle entstehen. Die Blausäure, mit angesäuertem Wasser in Berührung, füllt ihre Lücken durch Sauerstoff und Wasserstoff aus und regenerirt Ameisensäure und Ammoniak.

Oxalsäure und Ammoniak geben Wasser und zwei Äquivalente Cyan, wie folgende Formel zeigt:



Cyan mit Wasser in Berührung füllt seine Lücken mit dessen Wasserstoff und Sauerstoff aus und regenerirt Oxalsäure und Ammoniak. Da Cyan wie ein anderer Salzbildner das Wasser zersetzt, entsteht nebenbei Cyansäure und Cyanwasserstoff. Die Cyansäure zerfällt mit Wasser zum Theil in Kohlensäure und Ammoniak, Cyansäure und Ammoniak geben Harnstoff, Cyanwasserstoff und Ammoniak geben Cyanammonium, die Cyanwasserstoffsäure und Wasser geben Amei-

sensäure und Ammoniak. Daher findet man in dem Wasser, das mit Cyan in Berührung war, Cyanammonium, Harnstoff, Oxalsäure, Ameisensäure und Kohlensäure an Ammoniumoxyd gebunden.

Wenn Äthyloxyd und salpetrige Säure auf einander einwirken, entsteht Knallsäure, die zweibasisch ist, weil sie zwei Äquivalente Sauerstoff ausser dem Radicale enthält, die ausser dem Radicale der salpetrigen Säure lagen.

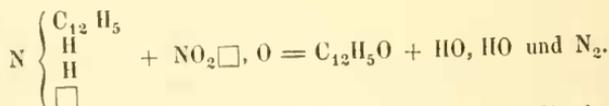
$C_4H_5O + 2(NO_3\Box, O)$  geben  $C_4\Box_5\Box + 2(N\Box_4)O$  oder  $Cy_2O_2$ . Diese Säure ist bei weitem unbeständiger als die Cyansäure, da sie eine Anzahl von 14 Lücken im Radicale enthält, während die Cyansäure nur 7 Lücken besitzt. Die Blausäure enthält 6 Lücken, ist daher beständiger als die Cyansäure. Das Cyamelid enthält 5 Lücken und ist beständiger als die Cyansäure, Blausäure, das Cyan und Cyamelid.

Die beständigste Verbindung ist die Cyanursäure, sie ist offenbar Cyan mit drei Äquivalenten Sauerstoff ausserhalb des Radicals verbunden, sechs Lücken im Cyan selbst sind durch 4 Äquivalente Kohlenstoff und zwei Äquivalente Stickstoff erfüllt.

Demnach wäre das Cyan  $=C_2\Box_7N$ , die Cyansäure  $C_2\Box_7N, O + HO$ , die Knallsäure  $(C_4\Box_{14}N_2), O_2 + 2HO$ , die Cyanwasserstoffsäure  $=C_2H\Box_6N$ , das Cyanmethyl  $C_2(C_2H_3)\Box_6N$ , das Cyamelid  $C_2\Box_5N$ , die Cyanursäure  $C_6\Box_3N_3, O_3 + 3HO$ .

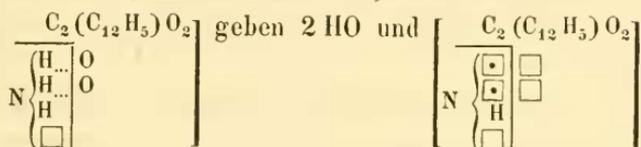
Die Fähigkeit des Ammoniaks und Ammoniums Wasserstoff abzugeben, und mit anderen Körpern sich zu verbinden unter Fortbestehen von Lücken, kommt auch den Abkömmlingen des Ammoniaks zu, die an der Stelle des Wasserstoffes ein Radical enthalten, z. B. bildet das Anilin das Formanilid, Oxanilid u. s. w.

Die Anthranilsäure zerfällt mit salpetriger Säure in Stickgas und Salicylsäure, wie das Anilin mit salpetriger Säure das Phenylxydhydrat liefert.

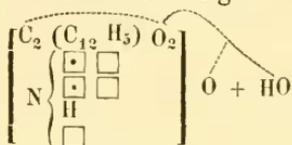


Die Salicylsäure ist eine Verbindung des Salicyls mit einem Äquivalente Sauerstoff, das Salicyl ist ein zusammengesetztes Radical, bestehend aus einem Äquivalente Benzoyl und zwei Äquivalenten Sauerstoff, analog dem Arsylyl  $=AsO_2$  oder Phosphorylyl  $=PO_2$ .

Salicyl und Ammoniak unter Austritt von zwei Äquivalenten Wasser und Hinterbleiben von 4 Lücken geben das Radical der Anthranilsäure (= Bz  $\square_2$ , NH  $\square_2 \square$ ).



oder Anthranil, das mit einem Äquivalente Sauerstoff ausser dem Radicale die einbasische Anthranilsäure gibt.



gibt bei der trockenen Destillation Anilin und Kohlensäure. Das Hydrat der Ameisensäure würde Kohlensäure und zwei Äquivalente Wasserstoff geben; die Kohlensäure bei der trockenen Destillation der Anthranilsäure stammt von den zwei Formyl-Kohlenstoff-Äquivalenten des Benzoyls, von den zwei Sauerstoff-Äquivalenten des Benzoyls, dem Äquivalente Sauerstoff ausserhalb des Radicals und dem Äquivalente Sauerstoff des Hydratwassers, wie die punktirten Linien zeigen. Das Phenyl und das Äquivalent Wasserstoff des Hydratwassers füllen die beiden, mit  $\square$  bezeichneten Lücken im Ammoniak aus und

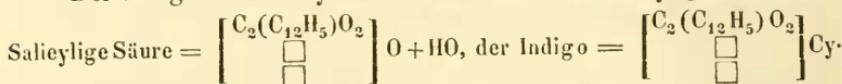
geben N  $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_{12}\text{H}_5 \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \square \end{array} \right.$  oder  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}$  (= Anilin).

Wirkt salpetrige Säure  $\text{NO}_2\square_2$ , O auf Anthranilsäure ein, so entwickelt sich Stickgas und bildet sich Salicylsäure. Das Äquivalent Sauerstoff ausser dem Radicale der salpetrigen Säure oxydirt das Äquivalent Wasserstoff, das noch vom Ammoniak übrig blieb, und bildet Wasser. Das Salicyl wird regenerirt, indem die zwei Lücken in demselben durch die zwei Äquivalente Sauerstoff im Radicale der salpetrigen Säure ausgefüllt werden, wobei der Stickstoff der salpetrigen Säure frei wird. Das regenerirte Salicyl bleibt mit dem Sauerstoff ausserhalb des Radicals (der Anthranilsäure) verbunden.

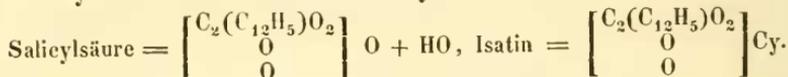
Es scheint mir angemessen, hier den Indigo und das Isatin näher zu beleuchten. Der Indigo ist eine Cyanverbindung. Auf der Zersetzbarkeit des Cyans beruht die Möglichkeit, aus Indigo Zersetzungsproducte mit 14 Äquivalenten Kohlenstoff zu erzeugen; auf

der Möglichkeit aus Salicyl das Phenyl abzuschneiden, beruht die Fähigkeit des Indigo's Phenylverbindungen zu erzeugen.

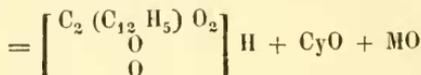
Der Indigo ist das Cyanür des Radicals der salicyligen Säure.



Durch Aufnahme von Wasserstoff entsteht der weisse Indigo. Werden die zwei Lücken durch Sauerstoff erfüllt, so entsteht Isatin, das Cyanür des Radicals der Salicylsäure.



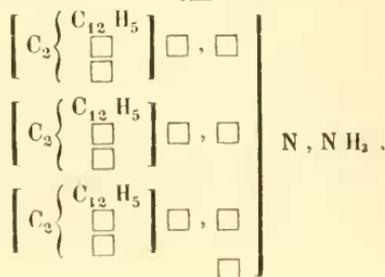
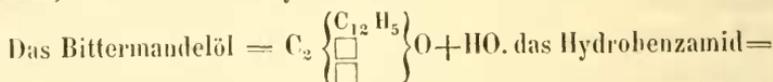
In Berührung mit Alkalien entsteht die Isatinsäure =



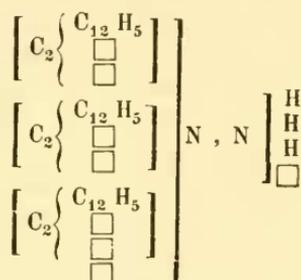
unter Aufnahme von einem Äquivalente Wasser.

Durch Behandlung des Indigo's mit Alkalihydrat entsteht die Anthranilsäure. Indigo wird dabei zu Isatin, das in dem Momente wo es entsteht zersetzt wird, indem das Salicyl ( $\text{BzO}_2$ ) zu Salicylsäure oxydirt wird, während das Cyan zu Cyansäure, die Cyansäure zu kohlenurem Ammoniak wird. Salicylsäure und Ammoniak im *status nascens* geben Wasser und Anthranilsäure. Weil das Cyan leicht in Cyansäure übergeht, wenn es mit Braunstein und einem Alkali behandelt wird, so geht die Verwandlung des Indigo's in Anthranilsäure auf (den von Liebig empfohlenen) Zusatz von Braunstein leichter vor sich als ohne Braunsteinzusatz.

Noch habe ich einer Classe von Körpern Erwähnung zu thun, die ebenfalls Abkömmlinge des Ammoniak sind, der sogenannten Hydramide, z. B. Hydrobenzamid, Furfuramid u. s. w. Wirken drei Äquivalente Bittermandelöl und zwei Äquivalente Ammoniak auf einander ein, so entsteht das Hydrobenzamid.



d. h. die Lücke in einem Äquivalente Ammoniak ist ausgefüllt durch die Verbindung, die aus einem Äquivalente Ammoniak und drei Äquivalenten Bittermandelöl entstand, indem Ammoniak, in dem an der Stelle des Wasserstoffes Lücken sind, sich vereinigt hat mit drei Äquivalenten des Radicals des Bittermandelöles. Die Lücken füllen sich leicht mit Sauerstoff und Wasserstoff und es entsteht wieder Bittermandelöl und Ammoniak, wenn das Hydrobenzamid mit Wasser und Basen oder Säuren zusammentrifft. Das Hydrobenzamid geht aber leicht in eine gleich zusammengesetzte Base über, die entsteht, indem eine Anzahl Lücken verschwindet, in der Weise wie die Formel zeigt



wodurch ein Analogon des Harnstoffes, ein gepaartes Ammoniak, entsteht, während das Hydrobenzamid ein Analogon des Ammoniums ist.

Eine Classe von Körpern, die offenbar Lücken enthält, ist die der Kohlenhydrate, die durch Aufnahme der Elemente des Wassers in einander übergehen und endlich dadurch zu Kohlensäure und Alkohol werden.

Da es sich hier nicht um Vollständigkeit handelte, sondern darum, an einigen Beispielen die Möglichkeit der Durchführung von gewissen Principien zu zeigen, habe ich es unterlassen, die Constitution aller näher untersuchten Verbindungen zu besprechen, so wie alle nach den Typen, denen sie angehören in Tabellen zu ordnen, was keine Schwierigkeit hätte.

Ich habe auch einige unorganische Körper hier als Beispiele aufgeführt, um zu zeigen, dass auch sie zusammengesetzte Radicale enthalten, dass auch in dieser Beziehung keine Grenzen zwischen organischen und unorganischen Körpern bestehen, sondern ein allmählicher Übergang stattfindet.

Bevor ich schliesse, komme ich noch einmal auf das Methyl zurück. Wir wissen, dass sich ein Äquivalent Wasserstoff in dem Methyl

anders verhält, als die beiden anderen Äquivalente dieses Elementes. Wir haben daher alle Ursache, das Methyl für ein Radical zusammengesetzter Art zu halten, d. h. für ein Radical das aus zweien besteht, deren eines  $C_2H_2$ , das Zweite aber Wasserstoff ist. Die zwei Äquivalente Wasserstoff des Radicals  $C_2H_2$  werden leicht durch andere Körper ersetzt, die elektronegativer sind, z. B. durch Sauerstoff, wodurch  $C_2O_2$  das Radical der Kohlensäure entsteht. Das mit  $C_2H_3$  bezeichnete Radical tauscht leicht ein Äquivalent Wasserstoff gegen andere Radicale aus, die elektropositiver sind. Es ist dies das Äquivalent Wasserstoff, das in dem Methyl mit  $C_2H_2$  verbunden ist. In dieser Abhandlung so wie in der ersten Abtheilung derselben ist das Methyl immer der Kürze wegen mit  $C_2H_3$ , das Formyl mit  $C_2HO_2$  bezeichnet worden, obgleich eigentlich das Methyl  $C_2H_2$ , das Formyl  $C_2O_2$  zu schreiben wäre.



Es ist bekannt, dass alle organischen Verbindungen ursprünglich vom Pflanzenreiche abstammen. Wenn in den Pflanzen die Kohlensäure  $C_2O_2 \cdot O_2$  in  $O_2$  und  $C_2O_2$  zerlegt wird, so ist der Grund zu allen organischen Verbindungen gelegt, wenn der Pflanze die Fähigkeit zukommt,  $C_2O_2$  mit HO im *status nascens* zu  $C_2O_2 \left\{ \begin{array}{l} \\ \text{H} \end{array} \right\} O$  zu vereinigen. Alle übrigen Producte entstehen dann durch Substitutionen, so wie durch die Wechselwirkung zwischen zwei Gruppen, wie aus der Constitution der fetten Säuren, der Alkohole und Aldehyde, der Äpfel-, Wein-, Citron-Säure u. s. w. hervorgeht, wie sie in den vorhergehenden Zeilen erörtert wurde.

Aus den hier gegebenen Andeutungen wird Folgendes ersichtlich.

1. Dass die Fähigkeit eine Säure zu neutralisiren in der elektropositiven, die Fähigkeit eine Base zu sättigen, in der elektronegativen Natur des Radicals begründet ist.
2. Dass die Fähigkeit einer Base, ein, zwei oder drei Äquivalente einer einbasischen Säure, so wie die Fähigkeit einer Säure ein, zwei oder drei Äquivalente einer Base zu sättigen, von der Anzahl der Äquivalente Sauerstoff ausser dem Radicale abhängt. KO sättigt ein,  $Al_2O_3$  sättigt drei Äquivalente einer einbasischen Säure,  $NO_3$ , O sättigt ein,  $P_2O_3 \cdot O_2$  sättigt zwei,  $AsO_2 \cdot O_3$  sättigt drei Äquivalente einer Base von der Formel MO.
3. Eine Säure ist stärker als eine andere, wenn ihr Radical elektronegativer ist als das der zweiten. sie sättigt aber deshalb

nicht nothwendiger Weise eben so viele oder mehr Äquivalente einer Base als die schwächere Säure. Eben so verhält es sich bei den Basen.  $\text{NO}_4, \text{O}$  treibt die Kohlensäure  $\text{C}_2\text{O}_2, \text{O}_2$  aus, weil  $\text{NO}_4$  elektronegativer ist als  $\text{C}_2\text{O}_2$ .  $\text{NO}_4, \text{O}$  sättigt aber nur ein Äquivalent  $\text{MO}$ , während  $\text{C}_2\text{O}_2, \text{O}_2$  zwei  $\text{MO}$  sättigt,  $\text{NO}_4, \text{O}$  sättigt ein Äquivalent  $\text{MO}$  vollständiger, als  $\text{C}_2\text{O}_2, \text{O}_2$  zwei  $\text{MO}$  sättigt.  $\text{NO}_4\text{O}$  mit  $\text{C}_2\text{O}_2, \text{O}_2 + 2\text{KO}$  in Berührung gibt  $\text{NO}_3, \text{O} + \text{KO}$ , das neutral reagirt, nicht alkalisch wie  $\text{C}_2\text{O}_2, \text{O}_2 + 2\text{KO}$ . Allein ein Äquivalent  $\text{NO}_4, \text{O}$  entzieht der Kohlensäure nicht zwei, sondern nur ein Äquivalent  $\text{KO}$ .

4. Je reicher an Wasserstoff ein Radical ist, desto elektropositiver, je ärmer an Wasserstoff desto weniger elektropositiv ist es. Je mehr Sauerstoff an die Stelle von Wasserstoff in ein Radical tritt, desto elektronegativer wird es.  $\text{C}_2\text{O}_2$  ist analog dem Chlor;  $\text{C}_2\text{H}_2$  ist analog dem Kalium.

H

5. Die Substitution ist zu betrachten als ein mechanischer Act; an die Stelle, die ein Element eingenommen hat, tritt ein anderes Element. Dadurch bleibt die Form, wenigstens in vielen Fällen, unverändert. Die chemische Natur wird aber verändert. Tritt Sauerstoff, Chlor, das Radical der Salpetersäure, an die Stelle von Wasserstoff in eine Base, so wird diese um so schwächer, je mehr Wasserstoff-Äquivalente durch elektropnegative Elemente oder Radicale substituirt wurden, wird zuletzt zu einem indifferenten Körper oder gar zu einer Säure. Umgekehrt wird eine Säure, in deren Radicale Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt wird, schwächer, zuletzt indifferent oder zu einem basischen Körper. Dass eine Säure, deren Wasserstoff durch Brom oder Chlor ersetzt wird, eine Säure bleibt, z. B. die Chloressigsäure, ist wohl nur ein Beweis für, nicht aber gegen die hier aufgestellte Behauptung.